

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06076650 A**

(43) Date of publication of application: **18 . 03 . 94**

(51) Int. Cl. **H01B 12/02**  
**H01B 13/00**  
**H01F 5/08**

(21) Application number: **04250583**

(22) Date of filing: **25 . 08 . 92**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CABLE IND LTD**

(72) Inventor: **OKUHARA AKIYO**  
**MARUKAWA SATOSHI**  
**SAWADA KAZUHIKO**  
**HIRAOKA MAKOTO**

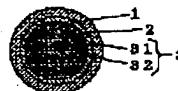
**(54) OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE MATERIAL  
AND SUPERCONDUCTING WIRE MADE  
THEREFROM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide both an oxide superconducting wire material which has an insulating layer excellent in thickness uniformity and exhibiting sufficient dielectric strength and can efficiently be wound into coil configuration or the like without dropping the insulating layer, and a superconducting wire made therefrom.

CONSTITUTION: An oxide superconducting wire material is obtained by providing more than one or two unsintered oxide superconducting wires 3 inside a metallic sheath layer 1 via an inorganic insulating layer 2 and subjecting the wires to drawing process, the superconducting wires 3 having a metal cover layer 31. The unsintered oxide superconducting wires are then sintered.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-76650

(43)公開日 平成 6 年(1994) 3 月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 12/02	Z A A	8936-5G		
13/00	5 6 5 D	8936-5G		
H 0 1 F 5/08	Z A A B	4231-5E		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-250583

(22)出願日 平成 4 年(1992) 8 月25日

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社  
兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地

(72)発明者 奥原 明代

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地 三菱電  
線工業株式会社内

(72)発明者 丸川 敏

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地 三菱電  
線工業株式会社内

(72)発明者 澤田 和彦

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地 三菱電  
線工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤本 勉

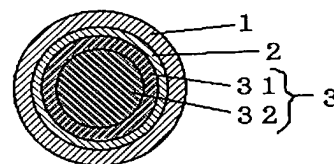
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物超電導線素材及びその超電導線

(57)【要約】

【目的】 薄さと厚さの均一性に優れて十分な絶縁耐圧を示す絶縁層を有し、しかもコイル形態等に効率よく、かつ絶縁層の脱落なく巻回できる酸化物超電導線素材、及びその超電導線を得ること。

【構成】 金属シース層 (1) の内部に、無機系絶縁層 (2) を介して、金属被覆層 (3 1) を有する未焼結の酸化物超電導線 (3) を 1 本又は 2 本以上設けたものの伸線処理物からなる酸化物超電導線素材、及びその未焼結の酸化物超電導線を焼結処理してなる酸化物超電導線。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属シース層の内部に、無機系絶縁層を介して、金属被覆層を有する未焼結の酸化物超電導線を 1 本又は 2 本以上設けたものの伸線処理物からなることを特徴とする酸化物超電導線素材。

【請求項 2】 金属シース層が銀又はステンレスからなる請求項 1 に記載の酸化物超電導線素材。

【請求項 3】 金属シース層が表面に酸化層を有する銅からなる請求項 1 に記載の酸化物超電導線素材。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の酸化物超電導線素材に 10 おける未焼結の酸化物超電導線を焼結処理してなることを特徴とする酸化物超電導線。

【請求項 5】 酸化物超電導線がコイル形態に巻回されていることを特徴とする請求項 4 に記載の酸化物超電導線。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、超電導コイルの形成等に好適な絶縁層付きの酸化物超電導線素材、及びその超電導線に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、超電導コイルの形成に用いる絶縁層付きの酸化物超電導線としては、酸化物超電導線の外周に絶縁材のコーティング層を有するものが知られていた。しかしながら、絶縁層の厚さの均一性に劣りコイル形態に巻回した場合に隙間が生じやすく、また絶縁コーティング層が剥離脱落しやすい問題点があった。

【0003】 一方、酸化物超電導線の外周に絶縁テープを巻回したものが知られていた。しかしながら、絶縁テープを巻回層間に介在させる場合と同様に、必要な巻回 30 強度等の確保のために厚い絶縁テープが要求され、コイル形態に巻回した場合に嵩ばってターン数に乏しくなる問題点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、薄さと厚さの均一性に優れて十分な絶縁耐圧を示す絶縁層を有し、しかもコイル形態等に効率よく、かつ絶縁層の脱落なく巻回できる酸化物超電導線素材、及びその超電導線の開発を課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、金属シース層の内部に、無機系絶縁層を介して、金属被覆層を有する未焼結の酸化物超電導線を 1 本又は 2 本以上設けたものの伸線処理物からなることを特徴とする酸化物超電導線素材、及びその未焼結の酸化物超電導線を焼結処理してなることを特徴とする酸化物超電導線を提供するものである。

## 【0006】

【作用】 金属シース層の内部に無機系絶縁層を設けることにより、素材をコイル形態等に巻回する際に金属シース 50

2

ス層が絶縁層の脱落を防止する。また伸線処理物とすることにより、薄くて厚さの均一性に優れ、しかも十分な絶縁耐圧を示す絶縁層を形成することができ、コイル形態等に効率よく巻回できて巻数の多いものとして行うことができる。

【0007】 本発明の酸化物超電導線素材は、金属シース層の内部に、無機系絶縁層を介して、金属被覆層を有する未焼結の酸化物超電導線を 1 本又は 2 本以上設けたものを伸線処理したものからなる。その例を図 1、図 2 に示した。1 が金属シース層、2 が無機系絶縁層、3 が未焼結の酸化物超電導線である。図 1 は、酸化物超電導線 3 が 1 本の場合を例示したものである。図 2 は、酸化物超電導線 3 が複数本の場合を例示したものであり、酸化物超電導線は 2 本以上の任意数を設けることができる。

【0008】 金属シース層としては、適宜な金属からなる管などが用いられる。一般には、例えば銀、金、白金、かかる金属を含有する合金、就中、銀・白金合金、銀・パラジウム合金の如き高融点合金などからなるものが好ましく用いられる。機械的強度等の点よりはステンレスからなるものが好ましく用いられる。また冷間による伸線加工性等の点よりは銅からなるものが好ましく用いられる。さらに銅の場合には、伸線処理後等の適宜な段階でその表面を酸等の薬品や加熱などによる適宜な方式で酸化して酸化銅とすることにより、絶縁層として機能させることができる利点もある。その場合には、無機系絶縁層 (2) をより薄くすることができる。

【0009】 無機系絶縁層の形成には、耐熱性の適宜な無機絶縁材を用いる。好ましくはアルミナ粉、マグネシア粉、窒化ボロン粉の如きセラミック系のものである。就中、10~500  $\mu\text{m}$  程度の厚さで  $10^8 \Omega$  以上の抵抗を示すものが好ましい。

【0010】 金属被覆層を有する未焼結の酸化物超電導線は、適宜な方式で形成したものであってよい。その例としては、図 1 に例示の如く酸化物超電導体の粉末 32 を金属チューブ 31 に充填する方式、酸化物超電導体の粉末を金属箔等で包装する方式などがあげられる。酸化物超電導線の形成に際しては、酸化物超電導体の粉末を圧粉成形するなどして成形体として用いることもできる。成形体は、充填ないし包装作業性や気体の混入防止性などに優れている。被覆する金属としては、例えば銀、金、白金、かかる金属を含有する合金などがあげられる。

【0011】 酸化物超電導体の粉末は、例えば固相法や共沈法等の適宜な方式で調製した超電導用組成物を焼結処理し、それを粒径が 100  $\mu\text{m}$  以下、就中 0.1~10  $\mu\text{m}$  程度の粉末に粉砕する方法などにより得ることができる。酸化物超電導体の種類については特に限定はない。その例としては、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  や  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の如き Bi 系酸化物超電導体、 $\text{YBa}_2\text{C}$

$\text{U}_3\text{O}_7$ や $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の如きY系酸化物超電導体、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ の如きBa系酸化物超電導体、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_7$ の如きNd系酸化物超電導体、その他La系酸化物超電導体、Tl系酸化物超電導体、Pb系酸化物超電導体などがあげられる。

【0012】また、前記のBi等の成分を他の希土類元素で置換したもの、Sr等の成分を他のアルカリ土類金属で置換したもの、あるいはO成分をFなどで置換したものなどもあげられる。さらに、ピンニングセンターを含有させたものなどもあげられる。ピンニングセンター含有の酸化物超電導体は、そのピンニングセンターによる磁束のピン止め効果により、高い磁場下においても大きな臨界電流密度を示す利点を有する。ピンニングセンター含有の酸化物超電導体は、例えばMPMG法 (Melt Powdering Melt Growth) などにより得ることができる。

【0013】なお用いる未焼結の酸化物超電導線は、例えばアモルファス状の酸化物超電導粉末やブドウ糖の如き還元促進剤等を配合して焼結時に膨れ等が生じることを防止したものなど、適宜な措置が施されたものである。20

【0014】酸化物超電導線素材の形成は、例えば金属シース層の内部に未焼結の酸化物超電導線を装填し、その金属シース層と酸化物超電導線との間に粉末状の絶縁材を充填して伸線処理する方式、未焼結の酸化物超電導線の外周に絶縁材からなる粉末層を静水圧モールド法等により付設しそれを金属シース層の内部に装填して伸線処理する方式など、適宜な方式で行ってよい。

【0015】図2に例示の如く、金属シース層1の内部に複数の酸化物超電導線3を設ける場合には、複数の酸化物超電導線3を管等からなる金属層4で包囲し、その金属層4の外周に無機系絶縁層2を設けて金属シース層1に装填して伸線処理する方式などにより酸化物超電導線素材を形成することもできる。

【0016】なお酸化物超電導線素材を得るための伸線加工は、例えばスエーピング方式、溝ロール方式、ダイス方式などの適宜な方式で行うことができる。また伸線加工に際しては必要に応じ、例えばピンチロール等を介した圧延処理の付加等により図3に例示の如くテープ状等の使用目的に応じた適宜な断面形状に成形することもできる。40

【0017】超電導線は、酸化物超電導線素材を加熱して内蔵の酸化物超電導線3を焼結処理することにより得ることができる。本発明においてはその焼結処理に先立ち、金属シース層や金属被覆層の端部の開口状態下に加熱処理してガス化成分を除去してもよい。ガス化のための加熱処理は、乾燥空気雰囲気、乾燥窒素雰囲気（酸素の含有可）などの乾燥雰囲気下に行うことが好ましい。

【0018】また酸化物超電導線素材にプレス処理を施し、その後焼結処理に供してもよい。プレス処理は、50

超電導線の品質の安定化、ないし向上に有効である。またプレス処理は複数回繰り返してもよく、その場合には前後のプレス処理間に加熱工程が設けられる。かかるプレス処理は、金属シース層に装填する前の未焼結の酸化物超電導線に対して行うこともできる。

【0019】酸化物超電導線素材の焼結処理は、未焼結の酸化物超電導線における金属被覆層中の酸化物超電導体の粉末をバルク化して一体化させるためのものである。本発明においては、必要に応じ酸化物超電導線素材を予めコイル形態等の二次形態としそれに対して焼結処理を施すこともできる。酸化物超電導線の焼結処理に際して、無機系絶縁層がセラミック粉末等からなる場合にその無機系絶縁層も焼結されることは必ずしも要しない。

【0020】なお超電導コイル等の形成に際しては、図4に例示の如く酸化物超電導線素材における金属シース層3と無機絶縁層2の一部を除去して酸化物超電導線3の先端部分を露出させることにより通電用の端部等を容易に形成することができる。

【0021】焼結の温度は、酸化物超電導体等に応じて適宜に決定され、一般には700～1200℃である。なお焼結処理は、密閉系の耐熱耐圧容器に焼結対象物を収容するなどして加圧雰囲気下に行ってもよい。加圧雰囲気は、焼結膨れの発生を防止する外圧として作用する。

【0022】前記において金属シース層が表面に酸化層を設けた銅からなる場合、焼結処理は酸化膜の増大を防止するために窒素やアルゴン、ヘリウム等の不活性ガス中で行うことが好ましい。なお焼結処理時の加熱により銅シース層と酸化物超電導線の金属被覆層がそれらの間で反応して合金化することなどは、無機系絶縁層(2)が介在してバッファ層として機能するので防止される。

#### 【0023】実施例1

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 系酸化物超電導体 (Bi: 2, Sr: 2, Ca: 0.64, Cu: 1.64) の粒径0.1～10 $\mu\text{m}$ の粉末を一端を封止した肉厚1.0mm、内径7.0mmの銀チューブに充填して、それをダイスを介し直径3mmに伸線処理して未焼結の酸化物超電導線を得、その外周に静水圧モールド法で厚さ2mmのアルミナ粉末層を形成したのち、肉厚1.0mm、直径5.2mmの銀チューブに装填し、それをダイスを介し直径3mmに伸線処理して酸化物超電導線素材を得た。

【0024】次に、前記の酸化物超電導線素材をピンチロールで圧延して幅3mm、厚さ0.2mm、長さ1mのテープに加工したのち外径5cmのコアに巻回してコイル形態とし、それを850～890℃で約50時間加熱して焼結処理し、酸化物系超電導コイルを得た。得られた酸化物系超電導コイルは、その銀シース層及びアルミナ絶縁層の厚さ約50 $\mu\text{m}$ 、超電導部の厚さ約70 $\mu\text{m}$ 、その銀被覆層の厚さ約30 $\mu\text{m}$ であり、臨界温度は83K

で、臨界電流密度は $10000\text{ A/cm}^2$  (63 K)であった。

【0025】なお前記において、臨界温度は $0.1\text{ A/cm}^2$ の電流密度下、液体窒素で冷却しながら4端子法で電気抵抗の温度変化を測定し、電圧端子間の発生電圧が0となったときの温度である。

【0026】また臨界電流密度は、パワーリードと共に液体窒素中で減圧しながら63 Kに冷却し、徐々に電流値を上げて、4端子法により電圧端子間の電圧の印加電流による変化を測定し、X-Yレコーダにおいて $1\text{ }\mu\text{V/cm}$ の電圧が出現したときの電流値を超電導体の断面積

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、薄さや厚さの均一性に優れて十分な絶縁耐圧を示す絶縁層を有し、その絶縁層

が巻回時等に脱落するおそれのない酸化物超電導線素材を得ることができる。その結果、コイル形態等に効率よく巻回できて巻数の多い超電導コイル等を容易に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の断面図。

【図2】他の実施例の断面図。

【図3】さらに他の実施例の断面図。

【図4】端末処理構造を例示した斜視説明図。

【符号の説明】

1：金属シース層

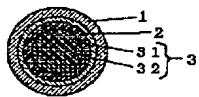
2：無機系絶縁層

3：酸化物超電導線素材

31：金属被覆層

32：酸化物超電導体の粉末

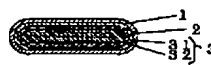
【図1】



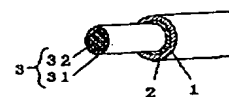
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 平岡 誠

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電  
線工業株式会社内